

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09131531 A

(43) Date of publication of application: 20.05.97

(51) Int. Cl **B01J 23/58**
B01J 21/04
B01J 21/06
B01J 23/02
C01B 3/58

(21) Application number: 07292558

(71) Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22) Date of filing: 10.11.95

(72) Inventor: AKIMOTO YASUSHI

(54) **CATALYST FOR REMOVAL OF CO IN
HYDROGEN-CONTAINING GAS AND METHOD
FOR REMOVING CO IN
HYDROGEN-CONTAINING GAS WITH SAME**

one selected from among K, Cs, etc. is used as the alkali metal and at least one selected from among Ba, Ca, etc. is used as the alkaline earth metal. When this catalyst is used, CO in hydrogen-contg. gas can be efficiently and selectively converted and removed in a relatively high temp. range of 3100°C.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and selectively convert and remove CO in hydrogen- contg. gas in a relatively high temp. range and to effectively reduce the concn. of CO by carrying ruthenium and an alkali metallic compd. and/or an alkaline earth metallic compd. on a fireproof inorg. oxide carrier.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

SOLUTION: Ruthenium and an alkali metallic compd. and/or an alkaline earth metallic compd. are carried on a fireproof inorg. oxide, carrier to obtain the objective catalyst suitable for use in production of hydrogen-contg. gas for a fuel cell. At least one selected from among titania, alumina, etc. is used as the oxide carrier. At least

No English

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-131531

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J	23/58		B 01 J 23/58	M
	21/04		21/04	M
	21/06		21/06	M
	23/02		23/02	M
C 01 B	3/58		C 01 B 3/58	

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願平7-292558
(22) 出願日 平成7年(1995)11月10日

(71) 出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72) 発明者 秋元 恒志
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 水素含有ガス中のCO除去用触媒及びこれを用いた水素含有ガス中のCOの除去方法

(57) 【要約】

【課題】 水素含有ガス中のCOを100℃以上という比較的高い温度範囲で効率よくCOを選択的に転化除去し、CO濃度を十分に低減させることができる水素含有ガス中のCO除去用触媒とこれを用いた、水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガス中のCOの除去方法を提供する。このCO除去用触媒はCO濃度が十分に低減化された燃料電池用の水素含有ガスの製造に好適に適用できる。

【解決手段】 耐火性無機酸化物担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる水素含有ガス中のCO除去用触媒とこれを用いた、水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガス中のCOの除去方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性無機酸化物担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる水素含有ガス中のCO除去用触媒。

【請求項2】 耐火性無機酸化物担体がチタニア、アルミナ、シリカ及びジルコニアから選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

【請求項3】 アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

【請求項4】 アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

【請求項5】 水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガスよりCOを選択的に転化除去する方法において、触媒として請求項1～4のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とする水素含有ガス中のCOの除去方法。

【請求項6】 水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガスが、水素製造用燃料を改質することによって得られた改質ガスに酸素含有ガスを混合してなる混合ガスである請求項5記載の水素含有ガス中のCOの除去方法。

【請求項7】 混合ガスが燃料電池用水素含有ガスである請求項6記載の水素含有ガス中のCOの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素含有ガスからCOを選択的に転化除去する触媒とそれを使用した、水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガス中のCOの除去方法に関し、より詳しくは、各種の水素製造用燃料〔例えば、メタンもしくは天然ガス（LNG）、プロパン、ブタンもしくは石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油、軽油等の炭化水素系燃料、あるいは都市ガス等〕の水蒸気改質等によって得られた改質ガスからCOを選択的に転化除去することができる水素含有ガス中のCOの除去用触媒とそれを使用したCOの除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池による発電は、低公害でエネルギー消費が少なく、設置場所の選択、増設、操作性等の*



しかしながら、このシフト反応のみによる反応では、化学平衡上の制約からCO濃度の低減には限界があり、一般に、CO濃度を1%以下にするのは困難である。

【0006】そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、改質ガス中に酸素又は酸素含有ガス（空）

* 点でも有利であるなど種々の利点を有することから、近年特に注目を集めている。燃料電池には、燃料や電解質の種類あるいは作動温度等によって種々のタイプのものが知られているが、中でも水素を還元剤（活性質）とし、酸素（空気等）を酸化剤とする、いわゆる水素一酸素燃料電池（低温作動型の燃料電池）の開発が最も進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

【0003】このような水素一酸素燃料電池にも電解質の種類や電極等の種類によって種々のタイプのものがあり、その代表的なものとして、例えば、リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子型燃料電池などがある。このような燃料電池、特に固体高分子型燃料電池等の低温作動型燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。ところが、電極に用いている白金はCOによって被毒されやすいので、燃料中にCOがあるレベル以上含まれていると発電性能が低下したり、濃度によっては全く発電ができなくなってしまうという重大な問題点がある。このCO被毒による触媒の活性劣化は、特に低温ほど著しいので、この問題は、低温作動型の燃料電池の場合に特に深刻となる。

【0004】したがって、こうした白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料としては純粋な水素が好ましいが、実用的な点からは安価で貯蔵性等に優れたあるいは既に公共的な供給システムが完備されている各種の燃料〔例えば、メタンもしくは天然ガス（LNG）、プロパン、ブタン等の石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油、軽油等の各種の炭化水素系燃料あるいはメタノール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス、その他の水素製造用燃料〕の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、このような改質設備を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進められている。しかしながら、こうした改質ガス中には、一般に、水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金系電極触媒に無害なCO₂等に転化し、燃料中のCO濃度を減少させる技術の開発が強く望まれている。その際、COの濃度を、通常1000 ppm以下、好ましくは100 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下という低濃度にまで低減することが望ましいとされている。

【0005】上記の問題を解決するために、燃料ガス（改質ガス中の水素含有ガス）中のCOの濃度を低減させる手段の一つとして、下記の式（1）で表されるシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用する技術が提案されている。



※気等）を導入し、COをCO₂に変換する方法が提案されている。しかしながら、この場合改質ガス中には水素が多量存在しているため、COを酸化しようとすると水素も酸化されてしまい、CO濃度が十分に低減できないことがある。

【0007】この問題を解決するための方法としては、改質ガス中に酸素又は酸素含有ガスを導入してCOをCO₂に酸化するに際し、COだけを選択的に酸化する触媒を使用する方法が考えられる。COの酸化触媒としては、従来、Pt／アルミナ、Pt／SnO₂、Pt／C、Co/TiO₂、ポプカライト、Pd／アルミナなどの触媒系が知られているが、これらの触媒は対湿度耐性が十分でなく、反応温度域が低くかつ狭く、また、COの酸化に対する選択性が低いため、改質ガスのような水素が多量に存在している中の少量のCOを10ppm以下の低濃度まで低減するためには、同時に大量の水素も酸化により犠牲にしなければならない。

【0008】特開平5-201702号公報には、水素富化CO含有ガスからCOを選択除去して自動車用燃料電池系に供給するためのCOを含まない水素含有ガスの製造方法が開示されている。触媒として、アルミナ担体にRhもしくはRuを担持したものが使用されているが、低いCO濃度にしか適用できないという問題点がある。

【0009】また、特開平5-258764号公報には、メタノールの改質器で改質されたガス（水素以外に、CO₂：20容量%、CO：7～10容量%）をFe-Cr触媒を用いてCO濃度を1容量%まで低減し、更にCOをRh、Ni、Pdから選ばれた金属を触媒成分として含む触媒を用いたメタネーションにより低減することが開示されている。そして上記触媒で低減できなかつたCOについては、プラズマにより酸化して除去している。この方法により、固体高分子型燃料電池の電極として用いられている白金触媒を被毒しない改質ガスが提供できるが、プラズマ発生器を使用することから反応装置が大きくなるという問題がある。また、メタネーション反応の反応温度が150～500℃で行われるため、COばかりでなく、CO₂までもメタン化し、燃料として用いられる水素が多量消費され、燃料電池用の水素ガスからのCO除去装置としては不向きであるという問題点もある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、水素含有ガス中のCOを100℃以上、好ましくは、100～300℃という比較的高い温度範囲で効率よく選択的に転化除去し、COを十分に低減させることができる水素含有ガス中のCOの除去用触媒とこれを使用した、水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガス中のCOの除去方法を提供することを目的とする。

【0011】本発明のCO除去用触媒はCO濃度が十分に低減された燃料電池用の水素含有ガスの製造に好適に適用できる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意研究の

結果、耐火性無機酸化物担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持した触媒を用いることにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

【0013】すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 耐火性無機酸化物担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる水素含有ガス中のCO除去用触媒。

(2) 耐火性無機酸化物担体がチタニア、アルミナ、シリカ及びジルコニアから選ばれる少なくとも一種である

(1) 記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

(3) アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である(1)又は(2)記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

(4) アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一

種である(1)又は(2)記載の水素含有ガス中のCO除去用触媒。

(5) 水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガスよりCOを選択的に転化除去する方法において、触媒として(1)～(4)のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とする水素含有ガス中のCOの除去方法。

(6) 水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有ガスが、水素製造用燃料を改質することによって得られた改質ガスに酸素含有ガスを混合してなる混合ガスである(5)記載の水素含有ガス中のCOの除去方法。

(7) 混合ガスが燃料電池用水素含有ガスである(6)記載の水素含有ガス中のCOの除去方法。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。まず、本発明の水素含有ガス中のCO除去用触媒について説明する。本発明の触媒に用いる耐火性無機酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア等或いはこれらの2種以上を含むものからなる多孔質担体を挙げができるが、中でもチタニア、アルミナ、シリカ、ジルコニアが好ましく、特にチタニアが好ましい。チタニアはTiO₂をいい、非晶質、ルチル型、アナターゼ型等が用いられる。

【0015】ルテニウムを担体に担持するには、例えば、RuCl₃・nH₂O、Ru₂(OH)₂Cl₆・7NH₃・3H₂O、K₂(RuCl₆(H₂O))₂・(NH₄)₂(RuCl₆(H₂O))、K₂(RuCl₆(NO))、RuBr₃・nH₂O、Na₂RuO₄、Ru(NO)(NO₃)₃、(Ru₂O(OAc))

$\cdot (H_2O)_3 \cdot OAc \cdot nH_2O$ 、 $K_4(Ru(CN)_6) \cdot nH_2O$ 、 $K_2(Ru(NO_2)_4(OH)(NO))$ 、 $(Ru(NH_3)_6Cl_3)$ 、 $(Ru(NH_3)_6Br_3)$ 、 $(Ru(NH_3)_6Cl_2)$ 、 $(Ru(NH_3)_6Br_2)$ 、 $(Ru_3O_2(NH_3)_4)$ 、 $Cl_6 \cdot H_2O$ 、 $(Ru(NO)(NH_3)_4(NO_2)_2)$ 、 $RuC1_2(PPh_3)_3$ 、 $RuC1_2(PPh_3)_4$ 、 $(RuC1H(PPh_3)_3) \cdot C_1H_8$ 、 $RuH_2(PPh_3)_4$ 、 $RuC1H(CO)(PPh_3)_3$ 、 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 、 $(RuC1_2(cod))_2$ 、 $Ru(CO)_2$ 、 $Ru(acac)_3$ 、 $(Ru(HCOO)(CO)_2)_2$ 、 $Ru_2I_4(p-cymene)_2$ などのルテニウム塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。好ましくは、取扱い上の点で $RuC1_3 \cdot nH_2O$ 、 $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O$ が用いられる。

【0016】ルテニウムの担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常の含浸法、共沈法、競争吸着法により行えよ。処理条件は、各種方法に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温~90°Cで1分~10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。ルテニウムの担持量は特に制限はないが、通常、担体に対してルテニウムとして0.05~1.0重量%が好ましく、特に0.3~3重量%の範囲が最適である。このルテニウムの含有量が下限より少ないと、COの転化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にするとルテニウムの使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

【0017】担体にルテニウムを担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥が行われる。乾燥後、通常、350~550°C、好ましくは380~500°Cで、2~6時間、好ましくは2~4時間焼成する。次に、得られたルテニウム担持触媒にアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を担持する。

【0018】アルカリ金属化合物を担持するには、 $K_2B_{10}O_{16}$ 、 KB_r 、 KB_rO_3 、 KCN 、 K_2CO_3 、 KCl 、 $KClO_3$ 、 $KClO_4$ 、 KF 、 $KHCO_3$ 、 KHF_2 、 KH_2PO_4 、 $KH_3(PO_4)_2$ 、 $KHSO_4$ 、 KI 、 KIO_3 、 KIO_4 、 $K_4I_2O_6$ 、 KN_3 、 KNO_2 、 KNO_3 、 KOH 、 KPF_6 、 K_3PO_4 、 $KSCN$ 、 K_2SO_3 、 K_2SO_4 、 $K_2S_2O_3$ 、 $K_2S_2O_5$ 、 $K_2S_2O_6$ 、 $K_2S_2O_8$ 、 $K(CH_3COO)$ 等のK塩； $CsCl$ 、 $CsClO_3$ 、 $CsClO_4$ 、 $CsHCO_3$ 、 CsI 、 $CsNO_3$ 、 Cs_2SO_4 、 $Cs(CH_3COO)$ 、 Cs_2CO_3 、 CsF 等のCs塩； $Rb_2B_{10}O_{16}$ 、 $RbBr$ 、 Rb_2BrO_3 、 $RbCl$ 、 $RbClO_3$ 、 $PbClO_4$ 、

RbI 、 $RbNO_3$ 、 Rb_2SO_4 、 $Rb(CH_3COO)_2$ 、 Rb_2CO_3 等のRb塩； $Na_2B_4O_7$ 、 $Na_2B_{10}O_{16}$ 、 $NaBr$ 、 $NaBrO_3$ 、 $NaCN$ 、 Na_2CO_3 、 $NaCl$ 、 $NaClO$ 、 $NaClO_3$ 、 $NaClO_4$ 、 NaF 、 $NaHCO_3$ 、 $NaHPO_3$ 、 Na_2HPO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $Na_3HP_2O_6$ 、 $Na_2H_2P_2O_7$ 、 NaI 、 NaI_3 、 $NaIO_4$ 、 NaN_3 、 $NaNO_2$ 、 NaN_3O_3 、 $NaOH$ 、 Na_2PO_3 、 Na_3PO_4 、 $Na_4P_2O_7$ 、 Na_2S 、 $NaSCN$ 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 $Na_2S_2O_5$ 、 $Na_2S_2O_6$ 、 $Na(C_6H_5COO)$ 等のNa塩； $LiBO_2$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $LiBr$ 、 $LiBrO_3$ 、 Li_2CO_3 、 $LiCl$ 、 $LiClO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiHCO_3$ 、 Li_2HPO_3 、 LiI 、 LiN_3 、 $LiNH_4SO_4$ 、 $LiNO_2$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiSCN$ 、 Li_2SO_4 、 Li_2VO_4 等のLi塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。

【0019】アルカリ土類金属化合物を担持するには、 $BaBr_2$ 、 $Ba(BrO_3)_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $Ba(ClO_2)_2$ 、 $Ba(ClO_3)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 BaS 、 $Ba_2S_2O_6$ 、 BaS_4O_6 、 $Ba(SO_3NH_2)_2$ 等のBa塩； $CaBr_2$ 、 CaI_2 、 $CaCl_2$ 、 $Ca(ClO_2)_2$ 、 $Ca(ClO_3)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ca_2S_2O_6$ 、 $Ca_2S_4O_6$ 、 $Ca_2(SO_3NH_2)_2$ 、 $Ca(CH_3COO)_2$ 、 $Ca(H_2PO_4)_2$ 等のCa塩； $MgBr_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $Mg(ClO_2)_2$ 、 MgI_2 、 $Mg(ClO_3)_2$ 、 $Mg(NO_2)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgSO_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg_2S_2O_6$ 、 $Mg_2S_4O_6$ 、 $Mg_2(SO_3NH_2)_2$ 、 $Mg(CH_3COO)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 等のMg塩； $SrBr_2$ 、 $SrCl_2$ 、 SrI_2 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 SrO 、 $Sr_2S_2O_5$ 、 $Sr_2S_2O_6$ 、 $Sr_2S_4O_6$ 、 $Sr_2(SO_3NH_2)_2$ 、 $Sr(CH_3COO)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 等のSr塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。

【0020】ルテニウムの担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常の含浸法、共沈法、競争吸着法により行えよ。処理条件は、各種方法に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温~90°Cで1分~10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物の担持量は特に制限はないが、通常、担体に対して金属として0.01~1.0重量%が好ましく、特に0.03~3重量%の範囲が最適である。これらの金属の含有量が下限より少ないと、COの転化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にすると金属の使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

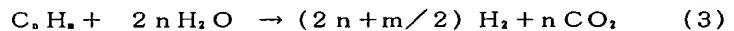
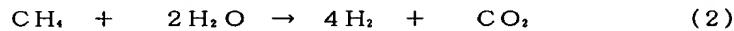
【0021】上記アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物を担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥が行われる。乾燥後、通常、350～550℃、好ましくは380～500℃で、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。なお、このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。

【0022】上記調製された触媒を反応器に充填した後、反応前に水素還元を行う。水素還元は、通常、水素気流下、450～550℃、好ましくは480～530℃の温度で、1～5時間、好ましくは1～2時間行う。以上のようにして得られる触媒に、水素を主成分とし、かつ少なくともCO及びO₂を含有する水素含有するガスを接触させ、COの選択的転化除去反応を行う。本発明のCOの除去方法は、改質反応によって水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られる改質ガス等の水素含有ガス中のCOを選択的に除去するのに好適に利用され、燃料電池用水素含有ガスの製造に利用されるが、これに限定されるものではない。

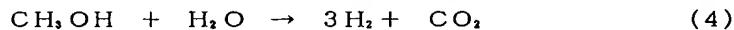
【0023】以下、改質ガスからCOを除去して燃料電池用水素含有ガスにする方法について説明する。

1. 燃料の改質工程

本発明においては、各種の水素製造用燃料の改質によって得られる改質ガスに含まれるCOを触媒を用いて選択的に転化除去し、CO濃度が十分に低減された所望の水素含有ガスを製造するが、該改質ガスを得るために改質工程は、以下に示すように、従来の燃料電池システムにおいて実施あるいは提案されている方法など任意の方法によって行うことができる。したがって、予め改質装置を備えた燃料電池システムにおいては、それをそのまま*



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。更に、COを前記(1)式で表されるシフト反応を利用して変成改質しても、このシフト反応は平衡反応であるのでかなりの濃度のCOが残存する。したがって、こうした反応による改質ガス中には、多量の水素の他にCO₂や未反応の水蒸気等と若干のCOが含まれることになる。

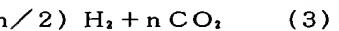
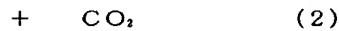
【0028】前記改質反応に有効な触媒としては、原料(燃料)の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて多種多様なものが知られている。その中のいくつかを

* 利用して改質ガスを調製してもよい。

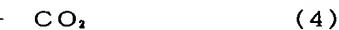
【0024】この改質反応の原料として用いる燃料としては、適當な改質反応によって水素を主成分としつつCOを含有する燃料ガスに転化可能な各種の種類及び組成の水素製造用燃料が使用可能であり、具体的には例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素、あるいは天然ガス(LNG)、ナフサ、灯油、軽油等の炭化水素系燃料、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、更には、各種の都市ガス、合成ガス、石炭などを適宜使用することができる。これらのうち、どのような水素製造用燃料を用いるかは、燃料電池システムの規模や燃料の供給事情などの諸条件を考慮して定めればよいが、通常は、メタノール、メタンもしくはLNG、プロパンもしくはLPG、ナフサもしくは低級飽和炭素、都市ガスなどが好適に使用される。

【0025】前記改質反応としては、水蒸気改質反応(スチームリホーミング)が最も一般的であるが、原料によってはより一般的の改質反応(例えば、熱分解等の熱改質反応、接触分解やシフト反応等の各種接触改質反応、部分酸化改質など)も適宜適用することができる。その際、異なる種類の改質反応を適宜組み合わせて利用してもよい。例えば、水蒸気改質反応は一般に吸熱反応であるので、この吸熱分を補うべく水蒸気改質反応と部分酸化を組み合わせてよいし、水蒸気改質反応等によって副生するCOをシフト反応を利用してH₂Oと反応させその一部を予めCO₂とH₂に転化するなど各種の組み合わせが可能である。

【0026】このような改質反応は、一般に、水素の収率ができるだけ大きくなるように、触媒や反応条件等を選定するが、COの副生を完全に抑制することは困難であり、たとえシフト反応を利用しても改質ガス中のCO濃度の低減には限界がある。実際、メタン等の炭化水素の水蒸気改質反応については、水素の得率及びCOの副生の抑制のために、次の式(2)あるいは式(3)：



※【0027】また、同様に、メタノールの水蒸気改質反応については、次の式(4)：



★具体的に例示すると、炭化水素やメタノール等の水蒸気改質に有効な触媒としては、例えば、Cu-ZnO系触媒、Cu-Cr₂O₃系触媒、担持Ni系触媒、Cu-Ni-ZnO系触媒、Cu-Ni-MgO系触媒、Pd-ZnO系触媒などを挙げることができ、また、炭化水素類の接触改質反応や部分酸化に有効な触媒としては、例えば、担持Pt系触媒、担持Ni系触媒などを挙げることができる。

【0029】改質装置としても特に制限はなく、従来の燃料電池システム等に常用されるものなど任意の形式の

ものが適用可能であるが、水蒸気改質反応や分解反応等の多くの改質反応は吸熱反応であるので、一般に、熱供給性のよい反応装置もしくは反応器（熱交換器型の反応装置など）が好適に使用される。そのような反応装置としては、例えば、多管型反応器、プレートフィン型反応器などがあり、熱供給の方法としては、例えば、バーナー等による加熱、熱媒による方法、部分酸化を利用する触媒燃焼による加熱などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0030】改質反応の反応条件は、用いる原料、改質反応、触媒、反応装置の種類あるいは反応方式等の他の条件によって異なるので適宜定めればよい。いずれにしても、原料（燃料）の転化率を十分に（好ましくは100%あるいは100%近くまで）大きくし、かつ、水素の得率ができるだけ大きくなるように諸条件を選定するのが望ましい。また、必要に応じて、未反応の炭化水素やアルコール等を分離しリサイクルする方式を採用してもよい。また、必要に応じて、生成したあるいは未反応のCO₂や水分等を適宜除去してもよい。

【0031】このようにして、水素含有量が多く、かつ、炭化水素やアルコール等の水素以外の燃料成分が十分に低減された所望の改質ガスを得る。なお、得られる改質ガス中のCO濃度を、水素1モルに対して、通常、0.10モル以下、好ましくは0.04モル以下にしておくのが好適であり、この改質工程の段階でCO濃度をこのような比較的低濃度に調整しておく事によってその後のCOの転化除去を反応の負担がそれだけ軽くなる。

【0032】なお、本発明の触媒を使用すると、CO₂含有量の低い水素ガスに対してもCOの選択的転化除去に良好な成績を示すが、CO₂含有量が多い条件でも良好な成績が得られる。そこで、本発明においては、燃料電池システムにおいて一般的なCO₂の濃度の改質ガス、すなわち、CO₂を5~33容量%、好ましくは10~25容量%、更に好ましくは15~20容量%含有する改質ガスを用いる。

【0033】また、本発明の触媒を使用すると、CO濃度が低い（0.6容量%以下）水素ガス中のCO濃度も有効に低減でき、CO濃度が高い（0.6~2.0容量%）水素ガス中のCO濃度も有効に低減することができる。

2. COの選択的転化除去工程

本発明の方法において、触媒としては、耐火性無機酸化物担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる触媒を用いる。この触媒を用いることにより水素含有ガス中にCO₂が15%容量以上存在するような条件でも60~260℃という比較的高い温度を含む温度域においてCOの選択転化除去反応は同時に起こる副反応の水素の酸化反応と同様、発熱反応であり、そこで発熱した熱を回収して燃料

電池内で活用することは発電効率を向上させる上で効果がある。

【0034】改質ガスに酸素含有ガスを添加した水素含有ガスを用いる場合、通常、純酸素(O₂)、空気あるいは酸素富化空気が好適に使用される。該酸素含有ガスの添加量は、酸素/CO（モル比）が好ましくは、0.5~5、更に好ましくは1~4となるように調整するのが適当である。この比が小さいとCOの除去率が低くなり、大きいと水素の消費量が多くなり過ぎて好ましくない。

【0035】反応圧力は、通常、常圧~10kg/cm²G、好ましくは常圧~4kg/cm²G、特に好ましくは常圧~2kg/cm²Gの圧力範囲で行う。ここで、もし、反応圧力をあまり高く設定すると、昇圧のための動力をその分大きくする必要があるので経済的に不利になるし、特に、10kg/cm²Gを超えると高圧ガス取締法の規制を受けるし、また、爆発限界が広がるので安全性が低下するという問題も生じる。

【0036】前記反応は、通常、60℃以上、好ましくは、60~260℃という非常に広い温度範囲で、CO転化反応に対する選択性を安定的に維持しつつ、好適に行うことができる。この反応温度が60℃未満では反応速度が遅くなるので実用的なSV（空間速度）の範囲ではCOの除去率（転化率）が不十分となりやすい。このCOの転化除去の工程におけるCOの転化反応は発熱反応であるため、反応より触媒層の温度は上昇する。触媒層の温度が高くなりすぎると、通常、触媒のCO転化除去の選択性が悪化する。

【0037】また、前記反応は、通常、GHSV（供給ガスの標準状態における供給体積速度及び使用する触媒層のみかけの体積基準の空間速度）を5000~50000h⁻¹の範囲に選定して行うのが好適である。ここで、GHSVを小さくすると大型の反応装置が必要となり、一方、GHSVをあまり大きくするとCOの除去率が低下する。好ましくは、6000~20000h⁻¹の範囲に選定する。

【0038】このCOの転化除去に用いる反応装置としては、特に制限はなく、上記の反応条件を満たせるものであれば各種の形式のものが適用可能であるが、この転化反応は発熱反応であるので、温度制御を容易にするために反応熱の除去性のよい反応装置もしくは反応器を用いることが望ましい。具体的には、例えば、多管型、あるいは、プレートフィン型等の熱交換型の反応器が好適に使用される。場合によっては、冷却媒体を触媒層内に循環したり、触媒層の外側に冷却媒体を流通させたりする方法を採用することができる。

【0039】こうして発明の方法によって製造された水素含有ガスは、上記のようにCO濃度が十分に低減されているので燃料電池の白金電極触媒の被毒及び劣化を十分に低減することができ、その寿命及び発電効率・発電

性能を大幅に向ふことができる。また、このCOの転化反応により発生した熱を回収することも可能である。また、比較的高濃度のCOを含む水素含有ガス中のCO濃度を十分に低下することができる。

【0040】本発明により得られた水素含有ガスは、各種のH₂燃焼型燃料電池の燃料として好適に使用することができます、特に、少なくとも燃料極（負極）の電極に白金（白金触媒）を用いるタイプの各種のH₂燃焼型燃料電池（リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子型燃料電池をはじめとする低温作動型燃料電池など）への供給燃料として有利に利用することができる。

【0041】なお、従来の燃料電池システムの改質装置（改質装置の後に変成装置が有る場合、その変成装置も改質装置の一部とみなす）と燃料電池の間に、本発明の方法に従った酸素導入装置と反応装置を組み込むことによって、あるいは、すでに酸素導入装置と転化反応装置を具備しているものではCOの転化除去触媒として前記触媒を用い反応条件を前記のように調整することによつても、従来よりもずっと優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

【実施例1】三塩化ルテニウム（水和物）のエタノール溶液（0.0356M）を調製し、この液に水50ccを添加し含浸液とした。この含浸液中に担体として、チタニア（TiO₂、石原産業（株）製、CR-EL、表面積：7m²/g）を投入し、触媒を熟成した。ルテニウムは得られる触媒に対し1重量%（金属換算）になるように担持した。

【0043】触媒の乾燥は、ロータリーエバポレーターを用いて行った。乾燥後、マッフル炉で、20℃で2時間、500℃で4時間焼成を行った。次に、上記のルテニウム担持触媒を水100ccに投入し、その中にKNO₃を添加し、得られる触媒に対しK金属で0.1重量%になるようにした。触媒の乾燥は、ロータリーエバポレーターを用いて行った。乾燥後、マッフル炉で、20℃で2時間、500℃で4時間焼成を行った。

【0044】調製した触媒は、錠剤成形器により成形し、16～32メッシュに形状を整え、1ccリアクター反応管に充填した後、水素気流中、500℃で1時間還元処理した。次いで、その触媒層に表1に示す組成の混合ガスをHSV10000hr⁻¹の量で流通させ、反応圧力は0.1kg/cm²Gとし、COの転化除去反応を行った。反応器入口CO濃度及び、この反応における反応器出口CO濃度が10ppm以下になる反応温度域を表1に示す。

【0045】なお、生成物の同定はガスクロマトグラフを用いて行った。また、入口及び出口における酸素、水

素の定量はTCDにより、CO、CO₂の定量はメタンコンバーターを用いてメタン化しFIDを用いて行った。

【0046】【実施例2】実施例1において、入口のガス組成を表1の実施例2に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例3】実施例1において、入口のガス組成を表1の実施例3に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

10 【実施例4】実施例1において、Kの量を0.05重量%に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例4に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例5】実施例1において、KNO₃をCsNO₃に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例5に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

20 【実施例6】実施例1において、KNO₃をBa(NO₃)₂に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例6に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例7】実施例1において、KNO₃をRbNO₃に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例7に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

30 【0047】【参考例1】実施例1において、Kを担持しなかったルテニウム担持触媒について、入口のガス組成を表1の参考例1に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【比較例1】実施例1において、KNO₃をFe(NO₃)₃に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の比較例1に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

40 【0048】【実施例8】実施例1において、チタニアをアルミナ(Al₂O₃、住友化学工業（株）製、KH-D-24)に代えたこと以外は同様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例8に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【参考例2】実施例8において、Kを担持しなかったルテニウム担持触媒について、同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例9】実施例1において、チタニアをシリカ(SiO₂、FUJI SILYSIACHEMICAL社製、CARIACT G-10)に代えたこと以外は同

様に触媒の調製を行い、次いで、入口のガス組成を表1の実施例9に示すガス組成に代えたこと以外は同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【参考例3】実施例9において、Kを担持しなかったル *

* テニウム担持触媒について、同様に触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

	入口ガス濃度 (%)				出口CO濃度が10 ppm 以下の反応温度域 (°C)
	CO	O ₂	H ₂	CO ₂	
実施例1	1. 0	2. 0	69. 5	20. 0	100 ~ 204
実施例2	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	72 ~ 212
実施例3	0. 1	2. 0	87. 9	2. 5	67 ~ 227
実施例4	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	94 ~ 227
実施例5	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	60 ~ 217
実施例6	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	99 ~ 218
実施例7	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	73 ~ 204
参考例1	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	103 ~ 233
比較例1	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	179 ~ 216
実施例8	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	120 ~ 260
参考例2	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	144 ~ 196
実施例9	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	120 ~ 160
参考例3	0. 6	2. 0	74. 9	15. 0	なし

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、CO₂含有量が多い水素含有ガス中のCOを比較的高い温度範囲にわたって効率よく選択的に転化除去することが可能であり、水素-酸素型の燃料電池の水素極の白金のCOによる被毒を防止することができ、電池を長寿命化させるとともに出力の※

※安定性も向上させることができる。また、本発明の触媒のCOの選択的転化除去能を有する温度域が比較的高いことから、転化反応により発生した熱を回収して燃料電池内で活用することができ、発電効率を向上させることができる。